

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 61-176639

(43)Date of publication of application : 08.08.1986

(51)Int.Cl.

C08J 9/28

(21)Application number : 60-017170

(71)Applicant :

SANYO CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 30.01.1985

(72)Inventor :

SUGIMOTO MASAMICHI

SASAGI TATSUSHI

HORAI KOJI

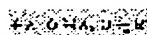
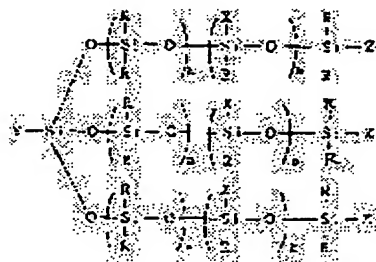
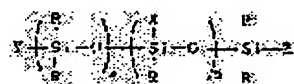
MATSUURA KAZUNARI

## (54) PRODUCTION OF SHEET MATERIAL

## (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a sheet material having improved wet film-forming properties and hydrolysis resistance, and improved surface appearance with day, by adding a specific polyoxyalkylene modified polysiloxane compound to a polyurethane solution, applying the solution to a substrate, and subjecting it to wet treatment.

CONSTITUTION: A polyoxyalkylene modified polysiloxane shown by 5W30wt% polyurethane solution (preferably solution in dimethylformamide, etc.) is blended with  $\leq 10$ wt%, preferably 0.5W5wt% based on solid content of a polyoxyalkylene modified polysiloxane shown by the formula I and formula II (R is alkyl, phenyl, or fluoroalkyl; Y and Z are R and/or X, when  $b=0$ , at least one of them is X, and when  $b \neq 0$ , at least one of them is R; X is group shown by the formula III; A1 and A2 are 2W4C alkylene, A2 is preferably propylene and/or tetramethylene; R' is H, alkyl, or acyl; m is 10W100; a and b are 0 or  $\geq 1$ ), having  $\geq 7,000$  average molecular weight, subjected to a substrate, and subjected to wet treatment.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁(J P)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-176639

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和61年(1986)8月8日

C 08 J 9/28

C F F

8517-4F

審査請求 未請求 発明の数 1 (全8頁)

⑮ 発明の名称 シート材料の製造法

⑯ 特 願 昭60-17170

⑰ 出 願 昭60(1985)1月30日

⑱ 発 明 者 杉 本 正 道 交野市松塚16-8  
 ⑲ 発 明 者 鶴 鶴 達 士 守山市播磨田町705-84  
 ⑳ 発 明 者 宝 来 康 治 京都市東山区泉涌寺五葉の辻町7-3  
 ㉑ 発 明 者 松 浦 一 成 京都市山科区西野大手先町6-10  
 ㉒ 出 願 人 三洋化成工業株式会社 京都市東山区一橋野本町11番地の1

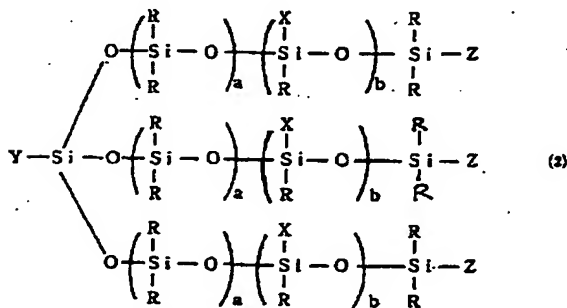
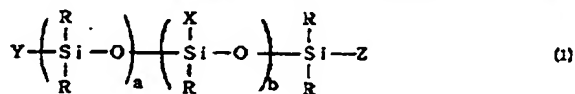
明 細 書

1. 発明の名称

シート材料の製造法

2. 特許請求の範囲

1. ポリウレタンの溶液を基体に適用し、ついで湿式処理することによつてシート材料を製造する方法において、該ポリウレタン溶液中に、一般式



(式中Rはアルキル基、フェニル基またはフロロアルキル基などの非反応性基である。Y、ZはR

および/またはXであり、b=0のときは、少くとも1つはXを變らし、b≠0のときは少くとも1つはRを變らす。Xは(A<sub>1</sub>O)<sub>m</sub>(A<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>R'で、A<sub>1</sub>、A<sub>2</sub>は各々炭素数2-4のアルキレン基、R'は水素原子、アルキル基またはアシル基である。mは10-100である。a、bはポリオキシアルキレン変性ポリシロキサン化合物の平均分子量が7000以上になるような0または1以上の整数を變らす。)で示されるポリオキシアルキレン変性ポリシロキサン化合物を含有させることを特徴とするシート材料の製造法。

2. 一般式(1)および(2)における(A<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>がオキシプロピレン基および/またはオキシテトラメチレン基を主体とするポリオキシアルキレン類である特許請求の範囲第1項記載の製造法。

3. 一般式(1)および(2)の(A<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>における(オキシプロピレン基および/またはオキシテトラメチレン基)とオキシエチレン基とのモル比が90/10-100/0である特許請求の範囲第1項または第2項記載の製造法。

4. 一般式(1)および(2)におけるXの含量がポリオキシアルキレン変性ポリシロキサン化合物の平均分子量の20~80%である特許請求の範囲第1項~第8項のいずれか一項に記載の製造法。

5. ポリオキシアルキレン変性ポリシロキサン化合物の含有量がポリウレタンの溶液の固型分に対し10重量%以下の量である特許請求の範囲第1項～第4項のいずれか一項に記載の製造法。

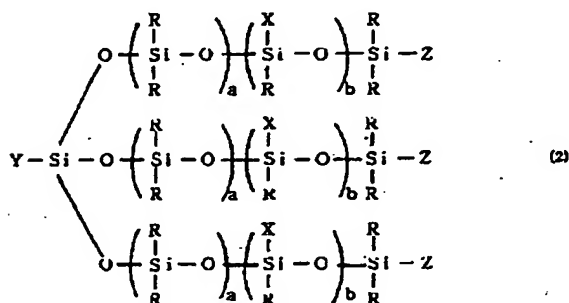
### 8. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明はシート材料の製造法に関する。

### 〔従来の技術〕

従来、ポリウレタンの溶液を基体に適用し、ついで湿式処理することによつてシート材料を製造する方法として、特公昭 58-89461 号公報に記載のオキシエチレン基とオキシプロピレン基を有する平均分子量が 600~6000 のポリオキシアルキレン変性ジメチルポリシロキサンをポリウレタンの溶液に含有させることにより、ポリウレタンの湿式凝固性を改良させる方法があつた。



(式中Rはアルキル基、フェニル基またはフロアルキル基などの非反応性基である。Y、ZはRおよび/またはXであり、 $b=0$ のときは、少なくとも1つはXを表わし、 $b \neq 0$ のときは少なくとも1つはRを表わす。Xは $\text{-(A}_1\text{O)}_b\text{-(A}_2\text{O)}_c\text{-R'}$ で、 $\text{A}_1$ 、 $\text{A}_2$ は各々炭素数2~4のアルキレン基、 $\text{R'}$ は水素原子、アルキル基またはアシル基である。mは10~100である。a、bはポリオキシアルキレン変性ポリシロキサン化合物の平均分子量が7,000以上になるような0または1以上の整数を表わす)で示されるポリオキシアルキレン変性ポリシロキサン化

しかしこの方法で得られたシート材料は、シート材料中に残留したポリオキシアアルキレン変性ジメチルポリシロキサンがシート自身の耐加水分解性に悪影響を与えたり、~~また~~経日後にシート表面にブリードアウトにシート材料の表面外層に悪影響を及ぼす事になりした。  
〔発明が解決しようとする問題点〕

本発明者らは、湿式製膜性および耐加水分解性がすぐれかつ経日後も表面外観の良好なシート材料を得るべく鋭意検討した結果、本発明に到達した。

〔問題を解決するための手段〕

本発明は、ポリウレタンの溶液を基体に適用し、  
ついで湿式処理することによつて

シート材料を製造する方法において、該ポリウレタンの溶液中に一般式



合物を含有させることを特徴とするシート材料の製造法である。

一般式(1)および(2)において、Rのアルキル基としては、炭素数18以下のアルキル基たとえばメチル基、エチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、オクタデシル基などがあげられる。フロロアルキル基としては、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{F}_{13}$ などがあげられる。Rのうち好ましくはメチル基である。

A<sub>1</sub>の炭素数2~4のアルキレン基としては、  
 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{CH}}}\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ などがあげられる。これらのうち好ましくは $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ である。

A<sub>2</sub>の炭素数2-4のアルキレン基としては、エチレン基、プロピレン基、テトラメチレン基などがあげられる。これらのうち好ましくはプロピレン基、およびまたはテトラメチレン基である。

+ $A_2O$ としては、オキシプロピレン基および／  
またはオキシテトラメチレン基を主体とするポリ  
オキシアルキレン鎖があげられる。 $A_2O$ としては

オキシプロピレン基、オキシテトラメチレン基、オキシプロピレン基とオキシテトラメチレン基の併用、これらの基とオキシエチレン基の併用などがあげられる。併用の場合、ランダムおよびブロックのいずれの結合形式でもよいがランダムの方が好ましい。 $(A_2O)_m$ における(オキシプロピレン基および/またはオキシテトラメチレン基)とオキシエチレン基のモル比は通常90/10~100/0、好ましくは100/0である。

$R'$ のアルキル基としては、 $R$ のアルキル基と同様のものがあげられる。また $R'$ のアシル基としては炭素数1~20のアシル基(たとえばアセチル基、ステアロイル基など)があげられる。

$R'$ のうち好ましくは、水素原子、メチル基、ブチル基、およびアセチル基である。

$m$ は好ましくは15~70である。

$a$ 、 $b$ は、ポリシロキサン化合物の平均分子量が7000以上、好ましくは8000以上となるような0または1以上の整数である。平均分子量が7,000未満では、シート材料中に残留したポリシ

ロキサン化合物がシート表面に早くブリードアウトしてシート材料の表面外観に悪影響を与える。また $a$ 、 $b$ は、 $X$ の含量がポリシロキサン化合物の平均分子量の通常20~80%、好ましくは80~70%となるような0または1以上の整数である。 $X$ の含量がポリシロキサン化合物の平均分子量の20%未満または80%より大きくなると、ポリウレタンの溶液に含有させても、湿式成膜性は充分でない。

一般式(1)および(2)で示されるポリシロキサン化合物の量は、ポリウレタンの溶液の固型分に対して通常10重量%以下、好ましくは0.5~5重量%である。

本発明におけるポリウレタンとしては、有機ジイソシアネート、高分子ジオールおよび必要により増伸剤とからの実質的に線状構造のポリウレタンまたはポリ尿素ウレタンがあげられる。

有機ジイソシアネートとしては、芳香族ジイソシアネート(4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、トリレンジイソシアネートなど)、芳

香脂肪族ジイソシアネート(キシリレンジイソシアネートなど)、脂肪族ジイソシアネート(ヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネートなど)、脂環式ジイソシアネート(イソボルンジイソシアネート、水添化4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートなど)などがあげられる。詳細は特開昭58-42294号公報に記載されている。これらのうち実用上好ましいものは芳香族ジイソシアネートであり、とくに好ましいものは4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(以下MDIと略記)である。

高分子ジオールとしてはポリエーテルジオール、ポリエステルジオール、ポリエーテルエステルジオール、重合体ジオールおよびこれらの2種以上の混合物が挙げられる。ポリエーテルジオールとしてはアルキレンオキシド(エチレンオキシド(以下EOと略記)、プロピレンオキシド(以下POと略記)、ブチレンオキシドなど)、複素環式エーテル(テトラヒドロフランなど)を重合または共重合(ブロックまたはランダム)させて得られ

るもの、たとえばポリエチレンエーテルグリコール、ポリプロピレンエーテルグリコール、ポリエチレン-プロピレン(ブロックまたはランダム)エーテルグリコール、ポリテトラメチレンエーテルグリコール、ポリヘキサメチレンエーテルグリコール、ポリオクタメチレンエーテルグリコールおよびそれらの2種以上の混合物が挙げられる。ポリエステルジオールとしてはジカルボン酸(アジピン酸、ゴハク酸、セバシン酸、グルタル酸、マレイン酸、フマル酸、フタル酸など)とグリコール(エチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、1,8-オクタメチレンジオール、ネオペンチルグリコール、ビス(ヒドロキシメチル)シクロヘキサン、ビス(ヒドロキシエチル)ベンゼン、アルキルジアルカノールアミンなど)とを縮重合させて得られたもの、たとえばポリエチレンアジペート、ポリブチレンアジペート、ポリヘキサメチレンアジ

ペート、ポリエチレンブチレンアジペート、ポリエチレンプロピレンアジペート；ポリラクトンジオールたとえばポリカプロラクトンジオール；およびこれらの2種以上の混合物があげられる。ポリエーテルエステルジオールとしてはエーテル基含有ジオール（前記ポリエーテルジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコールなど）もしくはこれらと他のグリコールとの混合物を前記ジカルボン酸またはジカルボン酸無水物（無水フタル酸、無水マレイン酸等）ならびにアルキレンオキシドとを反応させることによつて得られるもの、たとえばポリ（ポリテトラメチレンエーテル）アジペートがあげられる。重合体ジオールとしては特開昭 53-16796号、特開昭 53-42294号、特開昭 53-79985号各公報に記載のもの、高分子ジオール（前記ポリエーテルジオール、ポリエステルジオール、および／またはポリエーテルエステルジオール）あるいはこれらと中～低分子ジオールとの混合物中でエチレン性不飽和モノマー（アクリロ

ニトリル、スチレンなどまたはそれらの混合物）を重合させて得たものがあげられる。高分子ジオールの平均分子量（水酸基価測定による）は通常500～5000、好ましくは1000～3000である。

鎖伸長剤としては特開昭 53-42294号公報に記載のもの、たとえば低分子ジオール（エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオールなど）、脂肪族ジアミン（エチレンジアミンなど）、脂環式ジアミン（イソホロンジアミンなど）、芳香族ジアミン（4,4'-ジアミノジフェニルメタンなど）、芳香脂肪族ジアミン（キシレンジアミンなど）、アルカノールアミン（エタノールアミンなど）、ヒドラジン、ジヒドラジッド（アジピン酸ジヒドラジッドなど）などおよびこれらの二種以上の混合物があげられる。これらのうち好ましいものは、低分子グリコールである。とくに好ましいものはエチレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオールおよびこれらの二種以上の混合物である。高分子ジオールと必要により

使用される鎖伸長剤のモル比は、通常1:0～10、好ましくは1:2～5である。高分子ジオールと鎖伸長剤を合わせたジオール（但し鎖伸長剤として低分子ジオールを使用した場合）の平均分子量は、通常800～8000である。ジオールの平均分子量が800より大きい場合は、ポリウレタンの湿式製膜性が不良となり、又800より小さい場合は、ポリウレタンの湿式製膜性は良好だが、硬いポリウレタンが得られ、耐屈曲性、とくに低温での耐屈曲性が充分でない。

ポリウレタンの製造にあたり、有機ジイソシアネートと高分子ジオールおよび必要により使用される鎖伸長剤との割合は、通常イソシアネート基：活性水素含有基＝0.9～1.1:1（当量比）好ましくは実質的に1である。割合が上記通常の範囲外の場合には、高重合度のポリウレタンを製造することが難しい。

ポリウレタンを製造する方法は、公知の方法でよく、(1)ワンショット法、たとえば有機ジイソシアネートと高分子ジオールおよび必要により、鎖

伸長剤とを同時に反応させる方法、(2)プレポリマー法、例えば高分子ジオールと有機ジイソシアネートとを反応させて末端NCOプレポリマーを得、これを鎖伸長剤で鎖伸長する方法があげられる。これらのうち、好ましいのはワンショット法である。

上記製造は、イソシアネート基に対して不活性な溶媒の存在下または非存在下で行うことができる。溶媒の存在下で行う場合の適当な溶媒としては、アミド系溶媒（ジメチルホルムアミド（以下DMFと略記）、ジメチルアセトアミドなど）、スルホキシド系溶媒（ジメチルスルホキシドなど）、エーテル系溶媒（ジオキサン、テトロヒドロフランなど）、ケトン系溶媒（シクロヘキサノン、メチルエチルケトンなど）、エステル系溶媒（酢酸エチルなど）、芳香族炭化水素系溶媒（トルエンなど）およびこれらの二種以上の溶媒があげられる。実用上好ましいものは、アミド系溶媒およびスルホキシド系溶媒であり、特に好ましいものは、DMFである。

ポリウレタンの製造にさいし、反応温度は当該業界においてポリウレタン化反応を行う際通常採用される温度と同じでよく、溶媒を使用する場合は、通常20~100℃であり、溶媒を使用しない場合は通常20~220℃、好ましくは150~200℃である。反応を促進させるため、通常のポリウレタン反応において使用されるアミン系触媒（トリエチルアミン、N-エチルモルホリン、トリエチレンジアミンなど）、錫系触媒（トリメチルチンラウレート、ジブチルチンジラウレートなど）を使用してもよい。さらに必要があれば、重合停止剤例えば1価アルコール（メタノール、ブタノール、シクロヘキサノールなど）、1価アミン（メチルアミン、ブチルアミン、シクロヘキシルアミンなど）などを使用することもできる。

ポリウレタンの製造は通常当該業界において採用されている製造装置で行うことができる。また溶剤を使用しない場合はニーダーやエクストルーダーなどの製造装置を用いることができる。このようにして製造されるポリウレタンは80重量%

イト、トリクロルエチルホスファイトなどの有機ホスファイト）、紫外線吸収剤（ベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系等）、カルボン酸、リン酸、オキシカルボン酸、ハロゲン化フェノールなどの安定剤や原料（酸化チタン、カーボンブラック等）、ファイラー（炭酸カルシウム等）、可塑剤、帯電防止剤、殺菌剤および公知の凝固調節剤（高級アルコール（特公昭42-22719号公報）、結晶性有機化合物（特公昭56-41652号公報）、疎水性ノニオン系界面活性剤（特公昭45-89634号および特公昭45-39685号各公報））も添加することができる。

基体としては不織布、編布、織布、起毛布、紙（離型紙など）、プラスチックフィルム、ガラス板などがあげられる。また、あらかじめ高分子物質で樹脂加工した基体でもよく、たとえば不織布、編布、織布、起毛布などの繊維質基体の場合、あらかじめ高分子物質（ポリウレタンたとえばポリエーテルポリオールおよび／またはポリエステルポリオール、鎖伸長剤および有機ジイソシアネー

（固型分）DMF溶液として測定した溶液粘度が2000~1,000,000cps/20℃のものが実用上好ましい。

シート材料の製造に用いられるポリウレタンの溶液としては、前記イソシアネート基に対して不活性な溶媒の存在下で製造したポリウレタン溶液を使用することもできるし、またポリウレタンを前記溶媒に溶解させたものを使用することもできる。

溶液の濃度は通常5~30重量%、好ましくは10~30重量%である。

ポリウレタン溶液中にはポリウレタン樹脂以外の樹脂たとえばポリ塩化ビニル、ポリアクリル酸エステル、ポリメタクリル酸エステル、ポリスチレン、ポリアクリロニトリル、アクリロニトリル-塩化ビニリデン共重合体、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体を配合することもできる。また、必要により酸化防止剤（4,4'-ブチリデン-ビス（8-メチル-6-ヒューブチルフェノール）などのヒンタードフェノール；トリフェニルホスファ

トからの通常のポリウレタンおよび本発明におけるポリウレタンなど）で樹脂加工した基体も使用できる。樹脂加工の方法としては基体を高分子物質の溶液または分散液で含浸処理する方法、またはその後湿式処理する方法があげられる。

ポリウレタンの溶液を基体に適用する方法としては塗布および／または含浸する方法があげられる。

次いで湿式処理を行う。湿式処理に用いる液体（非溶媒）としては水、エチレングリコール、グリセリン、エチレングリコールモノエチルエーテル、ヒドロキシエチルアセテートおよびこれらの混合物があげられる。また上記非溶媒と前述の溶媒との混合物（混合割合：通常重量比90:10~80:70）も使用できる。これらのうちで好ましいものは水と溶媒との混合物および水である。

湿式処理の方法は通常の方法たとえばポリウレタンの溶液を適用した基体を凝固浴中へ浸漬する方法、水蒸気により凝固させる方法、水蒸気により部分的凝固させ次いで凝固浴中へ浸漬する方法、

ポリウレタン溶液に非溶剤を加えてコロイド状分散液として基体に適用し、凝固浴中へ浸漬する方法などがある。通常の湿式処理の方法は米国特許第 8284274 号第 10～11 欄記載の (a), (b), (c), (d) の方法としても記載されている。

湿式処理後は通常の方法で脱溶剤、洗滌（水、メタノールなどにより）乾燥される。脱溶剤促進にアニオン、ノニオンまたはカチオンまたは両性の界面活性剤を使用することもできる。また英国特許第 1168872 号記載の方法により架橋処理を行うこともできる。

得られたシート材料はそのまま使用しても、基体（プラスチックフィルム、離型紙、ガラス板などを用いた場合）からはがして使用してもよい。

本発明の方法で得られるシート材料には (i) 基体にポリウレタン溶液を被覆し湿式処理した後、基体をはがして得られる多孔性ポリウレタン層からなるもの；(ii) 基体にポリウレタン溶液を被覆し湿式処理して得られる、基体層と多孔性ポリウレタン被覆層からなるもの；(iii) 基体にポリウレタン溶

液を含浸させ、湿式処理して得られる多孔性ポリウレタン含浸層を有する基体層からなるもの；(iv) あらかじめ樹脂溶液を含浸し必要により湿式処理した基体層をつくっておき (i) その上にポリウレタン溶液を塗布したのち湿式処理するかまたは (ii) その上に別の基体の上に被覆してつくったポリウレタンの湿式処理フィルムを貼り合わせることにより得られる、樹脂加工した基体層と多孔性ポリウレタン被覆層を有するものがあげられる。これらのうちで好ましいものは (i) および (ii) である。

〔実施例〕

以下実施例により本発明をさらに説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

実施例 1～8 および比較例 1～2

分子量が 2000 のポリエチレンアジペート 400g (0.2 モル) と 1,4-ブタンジオール 49.4g (0.55 モル) とを 8 量のホルベンに投入し、1486g の DMF を加え均一に溶解させた後 MDI 187.8g (0.75 モル) を加え、80-70℃ で反応させた。反応開始 10 時間後粘度が 9 万 cps/20℃ の透明均一

なポリウレタン溶液を得た。このポリウレタン溶液の 20% DMF 溶液 100 部に対し、黒色トナー（ダイラックブラック (Dilac Black) 大日本インキ化学工業株式会社製）5 部と、表-1 の実施例 1～8、比較例 1～2 に記載の組成を有するポリオキシアルキレン変性ポリシロキサン化合物を各々 1.5 部添加したものをポリエステルフィルム上に 1.0mm の厚さに塗布し、20℃ に調整した 20% DMF 水浴中に 10 分間浸漬して凝固製膜させて、次にポリエステルフィルムより、この多孔性シートをはく離して、これをさらに 20-30℃ の温水中で 90 分間浸漬して洗浄を行った後、100℃ で 20 分間熱風乾燥し、黒色多孔性シートを得た。得られた黒色多孔性シートの外観および特性は表-2 の通りであつた。

また上記で得られた黒色多孔性シート (7cm×7cm) を 1% の NaOH の水溶液中に室温下 8 時間浸漬し、シート中に含有される水溶液の含液率を下記式により測定した。さらに室温下でシートを水平に置き乾燥後、110℃ ステーチング下で 28 時間処理した。処理後のシートを折りまげクラック発生の有

無をチェックした。テスト結果は表-2 の通りであつた。

$$\text{含液率}(\%) = \frac{\text{浸漬後のシートの重量} - \text{浸漬前のシートの重量}}{\text{浸漬前のシートの重量}} \times 100$$

〔参考〕本テストは多孔性シートが純用素材として使われた場合、多孔性シート自身が汗を吸い易かつたり、外部からの塩水溶液を吸い易い場合、着用中に劣化が促進されることが予想される為、本テストはこの予備テストとして採用されるものである。

また黒色多孔性シート (7cm×7cm) を 40℃ の循環乾燥機中に入れて表面上のブリードアウト物の発生有無を毎日観察し、発生した日数を記録した。テスト結果は表-2 の通りであつた。

表-1 配合液組成とポリシロキサン  
化合物組成

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2
配合液	ポリウレタンエラストマー溶液 (20%)	100部	100部	100部	100部	100部
	ダイヤックブラック (黒トナー)	5部	5部	5部	5部	5部
	ポリシロキサン化合物	1.5部	1.5部	1.5部	1.5部	1.5部
ポリシロキサン化合物組成	平均分子量	9,000	15,000	30,000	2,200	2,500
	R	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
	A <sub>1</sub> O	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O			CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O	
	A <sub>2</sub> O	PO	PO	PQ/EO	PQ/EO	PO
	(モル比)			=92/8 ランダム	=75/25 ランダム	
	R'	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	CH <sub>3</sub>
	m	38	60	53	8	20
	Xの含量 (%)	50	70	30	70	50

表-2 多孔性シート

外観	表面平滑性	良好	良好	良好	良好	良好
	カーリング現象	なし	なし	なし	なし	なし
	収縮現象	微	微	微	微	微
特性	断面	均一微細孔	均一微細孔	均一微細孔	均一微細孔	均一微細孔
	膜厚(mm)	0.50	0.51	0.52	0.50	0.49
	見かけ密度(g/cm <sup>3</sup> )	0.43	0.42	0.40	0.42	0.43
	風合	柔軟	柔軟	柔軟	柔軟	柔軟
耐加水分解性	1%NaOH水溶液浸漬後の含液率	3	5	10	56	5
	110℃スチーミングテスト28時間後のシートのクラック発生有無	無	無	無	有	無
ブリードテスト	40℃保存下でのシート表面上のブリード・アウト物の発生までの日数	100<	100<	100<	16	40



本発明で得られる多孔性シートは、表面平滑性に優れ、かつカーリング現象のない均一な微多孔層が得られ、かつ耐加水分解性も良好で、又経日的なブリードアウト物の発生がなく表面外観が良好なのに対し、比較例1～2の多孔性シートは均一な微多孔層であるが、耐加水分解性が悪かつたり経日的にブリードアウト物が発生したりして、表面外観が悪くなるなど商品価値として実用的なものではなかった。

(発明の効果)

本発明で得られるシート材料は、非常に優れた湿式製膜性および耐加水分解性を有し、かつ表面外観の良好なものである。また非常に優れた透気性を有しており、しかも風合、柔軟性および物性(引張強度、伸び、耐摩耗性、耐屈曲性など)の点でも優れている。さらに表面が緻密で高い強度を有し、内部が優れた透気性および柔軟性を有するものである。

上記効果を奏することから、本発明で得られるシート材料は、人工皮革および合成皮革(靴、覆

物、衣類、バッグ、家具、自動車用シートなど)に有用である。

特許出願人 三洋化成工業株式会社

